

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-267519**
(43)Date of publication of application : **05.10.1999**

(51)Int.Cl.

B01J 35/02
A61L 9/20
B01J 2/00
B01J 2/20
B01J 31/38
B01J 33/00
B01J 37/03
C01B 25/32
C01G 23/07
C02F 1/32
C02F 1/72
D01F 1/10
// A61L 9/01
A61L 9/16

(21)Application number : **10-376684**

(71)Applicant : **AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOLOGY**
SHOWA DENKO KK
TOUGEDA HIROSHI
NONAMI TORU

(22)Date of filing : **25.12.1998**

(72)Inventor : **TOUGEDA HIROSHI**
NONAMI TORU
ITO KATSURA
HAGIWARA HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : **09366295** Priority date : **25.12.1997** Priority country : **JP**

(54) PHOTOCATALYST POWDER FOR PURIFYING ENVIRONMENT, POLYMER COMPOSITION CONTAINING THE POWDER AND ITS MOLDING, AND PRODUCTION OF THESE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the durability of a photocatalyst powder for purifying environment to be added into organic fibers and others by kneading and others, by making an anionic surfactant exist on an interface between a titanium dioxide fine particle and a porous calcium phosphate coating layer formed on a part of its surface.

SOLUTION: In the photocatalyst powder for purifying environment which can purify environment effectively, economically, and safely, a powder, in which a porous calcium phosphate coating layer is formed on a part of the surface of a titanium dioxide fine particle, is prepared, an anionic surfactant is made to exist on the interface between the coating layer and the particle. When the photocatalyst powder is supported on an organic polymer medium such as organic fibers by kneading, embedding, and other means and used, the durability is made able to be improved without deteriorating the medium. The titanium dioxide fine particles to be used are preferably a substance the average particle diameter of the primary particles of which is 0.001–0.2 micron.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3493393

[Date of registration] 21.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開平11-267519
 (43)【公開日】平成11年(1999)10月5日
 (54)【発明の名称】環境浄化用光触媒粉体、該粉体含有重合体組成物およびその成形品、ならびにそれらの製造方法
 (51)【国際特許分類第6版】

B01J 35/02 ZAB
 A61L 9/20
 B01J 2/00
 2/20
 31/38
 33/00
 37/03
 C01B 25/32
 C01G 23/07
 C02F 1/32
 1/72 101
 D01F 1/10
 // A61L 9/01
 9/16

【FI】

B01J 35/02 ZAB J
 A61L 9/20
 B01J 2/00 B
 2/20
 31/38 M
 33/00 Z
 37/03 Z
 C01B 25/32 B
 C01G 23/07
 C02F 1/32
 1/72 101
 D01F 1/10
 A61L 9/01 B
 9/16 D

【審査請求】未請求

【請求項の数】13

【出願形態】FD

【全頁数】7

(21)【出願番号】特願平10-376684
 (22)【出願日】平成10年(1998)12月25日
 (31)【優先権主張番号】特願平9-366295
 (32)【優先日】平9(1997)12月25日
 (33)【優先権主張国】日本(JP)
 (71)【出願人】
 【識別番号】000001144
 【氏名又は名称】工業技術院長
 【住所又は居所】東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)【上記1名の復代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】内田 幸男（外1名）

(71)【出願人】

【識別番号】000002004

【氏名又は名称】昭和電工株式会社

【住所又は居所】東京都港区芝大門1丁目13番9号

(71)【出願人】

【識別番号】597012817

【氏名又は名称】塙田 博史

【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号

(71)【出願人】

【識別番号】597039869

【氏名又は名称】野浪 亨

【住所又は居所】愛知県名古屋市千種区希望ヶ丘3丁目9番6号

(74)【上記3名の代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】内田 幸男

(72)【発明者】

【氏名】塙田 博史

【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘一丁目70番地 猪子石住宅4棟301号

(72)【発明者】

【氏名】野浪 亨

【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘一丁目70番地 猪子石住宅1棟302号

(72)【発明者】

【氏名】伊藤 桂

【住所又は居所】長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社総合研究所塩尻研究室内

(72)【発明者】

【氏名】萩原 浩行

【住所又は居所】長野県塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社総合研究所塩尻研究室内

要約

(57)【要約】

【課題】悪臭の除去、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄水処理、抗菌や抗かびなど、環境の浄化を効果的、経済的かつ安全に行うことができ、有機纖維やプラスチックなどの媒体に練り込んだとき、媒体の劣化を生じることなく耐久性のよい光触媒作用を示す粉体を提供する。

【解決手段】二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆層が形成されてなる粉体から構成されており、二酸化チタン微粒子表面と該多孔質リン酸カルシウムの被覆層との少くとも界面に陰イオン界面活性剤が存在している環境浄化用光触媒粉体。この光触媒粉体は、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、この微粒子表面に多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成することにより製造される。この光触媒粉体は、例えば、有機重合体成形品に担持せしめて使用される。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆層が形成されてなる粉体からなり、該多孔質リン酸カルシウムの被覆層と、二酸化チタン微粒子との少くとも界

面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体。

【請求項2】二酸化チタン微粒子は、その一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンである請求項1に記載の環境浄化用光触媒粉体。

【請求項3】二酸化チタン微粒子が、ハロゲン化チタンを原料とする気相反応により製造された一次分散粒子よりなる粉体である請求項1または請求項2に記載の環境浄化用光触媒粉体。

【請求項4】多孔質リン酸カルシウムの量が、二酸化チタン微粒子重量に基づき0.01～50重量%である請求項1～請求項3のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体。

【請求項5】陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中において二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、該二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項6】二酸化チタン微粒子の分散処理に用いる水性スラリーが、二酸化チタン100重量部に対して0.02～20重量部の陰イオン性界面活性剤を含む請求項5に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項7】二酸化チタン微粒子は、その一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンである請求項5または請求項6に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項8】二酸化チタン微粒子が、ハロゲン化チタンを原料とする気相反応により製造された一次分散粒子よりなる粉体である請求項5～請求項7のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項9】少なくともカルシウムイオンおよびリン酸イオンを含む疑似体液と二酸化チタン微粒子とを接触させることによって、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムを析出させ、その被覆を形成する請求項5～請求項8のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項10】疑似体液中のカルシウムイオン濃度が0.1～50mM、リン酸イオン濃度が0.1～20mMである請求項9に記載の環境浄化用光触媒粉体の製造方法。

【請求項11】有機重合体と、組成物全重量に基づき0.01～80重量%の請求項1～4のいずれかに記載の環境浄化用光触媒粉体とからなる重合体組成物。

【請求項12】請求項11に記載の重合体組成物を成形してなる環境浄化機能を有する重合体成形品。

【請求項13】請求項11に記載の重合体組成物を押出機中にて混練し、該押出機より押出成形することからなる環境浄化機能を有する重合体成形品の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、悪臭の除去や空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄水処理、あるいは水の殺菌や殺藻などを行うための環境浄化材料として用いられ、特に有機纖維やプラスチックなどへの練り込み、または埋め込みなどにより添加された形態で使用するのに適した環境浄化用光触媒粉体およびその製造方法；該粉体を含有する重合体組成物；該重合体組成物の成形品および該成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、悪臭を防止ないし除去する方法あるいは空気中の有害物質を除去する方法として酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収する方法がよく用いられているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題で二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠蔽する方法もあるが、芳香剤の臭いが食品に移ったりして芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている(例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、p. 136(1984)参照)。

【0003】酸化チタンに光を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔とが生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。酸化チタンのこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染

物質、空気中の有害物質や悪臭などを分解除去することができる。この方法は酸化チタンと光を利用するだけで繰り返し使用することができる。反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解、除去できるという長所を持っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで行われてきた二酸化チタン光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として二酸化チタンの粉末がそのまま用いられていた(例えば、エー・エル・プルーデンおよびディ・エフ・オリス、ジャーナル・オブ・キャタリシス(A.L.Prunen and D.F.Ollis,Journal of Catalysis)82巻404(1983);エイチ・ヒダカ、エイチ・ジョウ、ケイ・ノハラ、ジェイ・ザオ、ケモスフェア(H.Hidaka,H.Jou,K.Nohara,J.Zhao,Chemosphere)25巻 1589(1992);久保輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12(1990)参照)。そのため、使用後の光触媒の回収が困難であるなど、取り扱いや使用が難しく、なかなか実用化することができなかった。そこで二酸化チタン光触媒を取り扱いの容易な繊維やプラスチックなどの媒体に練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック自身も分解され極めて劣化しやすいため、繊維やプラスチックに練り込んだ形での使用は困難であった。

【0005】特開平9-239277号公報には、二酸化チタンの表面にアルミニウム、珪素、ジルコニウムなどの光不活性化合物を島状に担持せしめた光触媒担体が提案されている。しかし、このような担持方法、つまり二酸化チタンの表面をアルミニウム、珪素、ジルコニウムなどの光不活性化合物で処理して担持せしめる方法は、本来化粧品あるいは顔料の分野において二酸化チタンの触媒活性を大幅に減ずることを目的として開発してきた手法であるが、酸化チタンと繊維やプラスチックとの反応を抑制しようとすると、同時に光触媒としての働きも大幅に低減するという矛盾点がある。また、そうした表面処理二酸化チタンを光触媒とし、また抗菌、防かび材料として用いる場合、流水下などでは菌が光触媒に付着し難いため、光触媒効果が発揮し難く、効率が悪く、しかも耐久性に劣るという問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上記のような従来技術のもつ問題点に鑑み、悪臭の除去や、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄化処理、抗菌や防かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的で安全に行うことができ、特に有機繊維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込み、埋め込みなどにより担持せしめて使用した場合において、媒体の劣化を生じることなく耐久性の面からも優れた光触媒作用を示す環境浄化用粉体を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、そのような環境浄化用光触媒粉体の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、そのような環境浄化用光触媒粉体を含有する有機重合体組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、該有機重合体組成物から成形される成形品、および該成形品の製造方法を提供することにある。

【0008】本発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、あらかじめ、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中に二酸化チタン微粒子を分散処理した後、該二酸化チタン微粒子の全表面または表面の一部にリン酸カルシウムの被覆を形成することによって、耐久性のあるリン酸カルシウム被覆が得られ、この被覆が雑菌などを吸着する性質をもつことと多孔質であることから、二酸化チタンがもつ光触媒機能を損なうことなく、同時に有機重合体などの媒体に担持して使用する場合に該媒体の耐久性が飛躍的に高められることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして本発明によれば、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウム被覆層が形成されてなる粉体からなり、該多孔質リン酸カルシウム被覆層と、二酸化チタン微粒子との少くとも界面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体が提供される。

【0010】さらに本発明によれば、陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中に二酸化チタン微粒子を分散処理し、次いで、該二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成することを特徴とする環境浄化用光触媒粉体の製造方法が提供される。

【0011】さらに本発明によれば、有機重合体と、組成物全重量に基づき0.01～80重量%の上記環境浄化用光触媒粉体とからなる重合体組成物が提供される。さらに本発明によれば、上記重合体組

成物を成形してなる環境浄化機能を有する重合体成形品が提供される。さらに本発明によれば、上記重合体組成物を押出機中にて混練し、該押出機より押出し成形することからなる環境浄化機能を有する重合体成形品の製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の環境浄化用光触媒粉体は、二酸化チタン微粒子と、その表面の少なくとも一部に形成された多孔質リン酸カルシウムの被覆層との少なくとも界面に陰イオン性界面活性剤が存在することを特徴としている。陰イオン性界面活性剤は、通常は、二酸化チタン微粒子と、その表面に形成された多孔質リン酸カルシウムの被覆層との界面に存在するのみならず、多孔質リン酸カルシウムの被覆層の中にも存在する。

【0013】そのような環境浄化用光触媒粉体の製造に用いられる二酸化チタン微粒子は、光触媒として高性能である点で、結晶形がアナターゼを主成分とするものが好ましい。本発明において用いる二酸化チタン微粒子はその一次粒子の平均粒径が0.001～0.2ミクロンであることが好ましい。平均粒径が0.001ミクロンを下回ると効率よく生産するのが困難であり実用的でない。逆に、平均粒径が0.2ミクロンを超えると光触媒としての性能が大幅に減じる。より好ましい一次粒子の平均粒径は0.005～0.1ミクロンである。

【0014】また、本発明において用いる二酸化チタンは基本的には光触媒能を有するのであれば、その製法は格別限定されるものではないが、一次粒子分散性に優れていることから、ハロゲン化チタンを原料とし気相反応、すなわち気相酸化および/または気相加水分解反応により製造された一次分散粒子が好ましい。ここでいう一次分散粒子とは、例えば透過型電子顕微鏡を用いて粒子を観察した場合に、粒子同士の凝集が少ない状態を指す。

【0015】本発明の環境浄化用光触媒粉体を製造するには、前記二酸化チタン微粒子を多孔質リン酸カルシウムで被覆処理する工程に先立ち、あらかじめ陰イオン性界面活性剤を含む水性スラリー中にて二酸化チタンの分散処理を行う。ここでいう「陰イオン性界面活性剤」とは、比較的低濃度で著しい表面活性を示し、特に界面現象の調節に用いられるものの内で、水溶液中で電離して活性剤の主体が陰イオンとなるものを指す。

【0016】陰イオン性界面活性剤の具体例としては、脂肪酸ソーダ石鹼、オレイン酸カリ石鹼、アルキルエーテルカルボン酸塩などのカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどの硫酸塩、デシルベンゼンスルфон酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルfonyl酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルfonyl酸ナトリウム、アルカンスルfonyl酸ナトリウム、芳香族スルfonyl酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などのスルfonyl酸塩、アルキルリン酸カリウム塩、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸などがあげられる。これらは単独で用いてもよいし、あるいは複数を組み合わせて用いてもよい。

【0017】陰イオン性界面活性剤を含むスラリーで前処理することによって、多孔質リン酸カルシウムの被覆層を形成する工程において、リン酸カルシウムの析出反応速度が向上し、その析出が短時間に完了する。また、陰イオン性界面活性剤が界面に存在することによって、リン酸カルシウム被覆層の二酸化チタン微粒子に対する付着力が向上する。陰イオン性界面活性剤を含有する水性スラリー中の該界面活性剤の量は、二酸化チタン100重量部に対して、好ましくは0.02～20重量部、より好ましくは1～10重量部使用される。陰イオン性界面活性剤の相対量が0.02重量部を下回ると界面活性剤としての効果が現れ難く、多孔質リン酸カルシウムの付着力ひいては耐久性が低下する。一方、20重量部を上回ると添加量に応じた効果が出なくなり経済的にも実用的でなくなる。

【0018】陰イオン性界面活性剤を含有する水性スラリー中にて分散処理を行った後、二酸化チタン微粒子の表面の少なくとも一部に多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成する。多孔質リン酸カルシウムの被覆を形成するには、通常、少なくともカルシウムイオンとリン酸イオンを含む疑似体液と二酸化チタン微粒子を接触させて微粒子表面にリン酸カルシウムを析出させる方法が採られる。

【0019】ここで用いる疑似体液とは、リン酸三カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ をはじめとする種々の示性式で表されるリン酸カルシウム化合物を与える加工液であり、例えば $NaCl$ 、 $NaHCO_3$ 、 KCl 、 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $CaCl_2$ と Na_2SO_4 または NaF などを水に溶かすことによってこの加工液は調製される。また、 HCl や $(CH_2OH)_3CNH_2$ などによりpHを7～8、特に7.4に調整することが好ましい。

ここで用いる疑似体液の Ca^{2+} イオン濃度は0.1～50mM、リン酸イオン濃度は0.1～20mMであることが望ましい。 Ca^{2+} イオンおよびリン酸イオンの濃度がこれにより希薄であるとリン酸カルシウムの析出に時間がかかり、逆にこれより濃度が高いと生成が急激に起きすぎてしまい、多孔質度や膜厚の制御が難しくなる。

【0020】生成される多孔質リン酸カルシウムは、リン酸イオンおよびカルシウムイオンからなる多孔質リン酸カルシウムであればいずれでもよい。これらは $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ を基本単位とする化合物であって、その具体例としては、第三リン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、ヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、第二リン酸カルシウム・2水塩 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、オクタカルシウムホスフェート $\text{Ca}_8\text{H}_7(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、テトラカルシウムホスフェート $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ などが含まれる。これらの中でも、ヒドロキシアパタイトが好ましく、特にアモルファス状のヒドロキシアパタイトがより好ましい。また、被覆形態についても特に問わないが二酸化チタン表面をできるだけ均一に被覆することが好ましい。

【0021】二酸化チタン微粒子表面に析出した多孔質リン酸カルシウムの量は、二酸化チタン重量に基づき0.01～50重量%程度であることが好ましい。多孔質リン酸カルシウムの量が過少であると、多孔質リン酸カルシウムによる有害物質、悪臭源物質などの吸着量が低下するので、それらの物質の分解除去効率が低下し、また、光触媒粉体の担持媒体の劣化を招き、光触媒機能の持続性が低下する。また、その量が過大であると二酸化チタンの光触媒機能が十分に発現し難い。最終的に多孔質リン酸カルシウムによる被覆処理が終了した二酸化チタンスラリーは乾燥され、環境浄化用光触媒粉体が得られる。

【0022】本発明の環境浄化用光触媒粉体は、その微粒子の表面に白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属が担持されたものであってもよい。そのような場合は化学物質の酸化分解速度がさらに大きくなり、殺菌、殺藻作用も大きくなる。また、金属の担持は、被覆処理前の原料二酸化チタン微粒子になされてもよい。

【0023】本発明の環境浄化用光触媒粉体は、微粒子表面を覆うリン酸カルシウム膜が多孔質であるため、細孔中に二酸化チタン表面が被覆されずに露出した部分が存在し、この部分において光照射下二酸化チタンによる環境浄化触媒作用を起こすことができる。すなわち、光の照射下に上記光触媒粉体によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、リン酸カルシウムによって吸着された悪臭源となる有機物質や空気中の有害物質あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物が容易に分解除去される。

【0024】また、上記方法によって得られた耐久性のある多孔質リン酸カルシウム膜が二酸化チタンと媒体との直接接触を防ぐため、環境浄化用光触媒粉体を有機纖維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込みなどにより添加して使用する場合でも、纖維やプラスチック自身は分解などの劣化を生じ難く、長時間その光触媒効果を持続させることができる。

【0025】さらに、多孔質リン酸カルシウム膜が雑菌、蛋白質、アミノ酸、水中や空気中の細菌、ウイルス、悪臭源となる有機物質、窒素酸化物などを吸着する性質を持つため、吸着した雑菌などを、光の照射により二酸化チタンに生じる強力な酸化力によって確実にしかも効率よく死滅または分解することができる。光照射の光源としては、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光などを利用することができる。そして、光の照射によって二酸化チタンに生成した電子と正孔との酸化還元作用により、多孔質リン酸カルシウム膜が吸着した蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルスなどを迅速かつ連続的に分解除去することができる。

【0026】特に上記環境浄化用光触媒粉体を有機纖維やプラスチックなどの有機重合体媒体に練り込んでまたは埋め込んで使用した場合、上記有機纖維やプラスチックの分解を生じることなく、悪臭や NO_x などの空気中有害物質、または水中に溶解している有機溶剤や農薬などの、環境を汚染している有機化合物を吸着し、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光の照射によって二酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速かつ連続的に分解除去することができる。しかも、光を照射するだけでそのような効果が得られるので、低コスト、省エネルギー的でかつメンテナンスフリーで使用できる。

【0027】二酸化チタン粒子としてその表面に白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛などの金属を担持したものを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果や殺菌、抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。

【0028】本発明の環境浄化用光触媒粉体は、ポリエチレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シートなどのあらゆる種類の有機重合体からなる有機纖維やプラスチック成形品に適用可能であって、上記光触媒粉体と有機重合体とからなる組成物を成形することによって環境浄化機能を有する重合体成形品が得られる。一般に、有機纖維やプラスチック成形品の製造工程において光触媒粉体が練り込み、埋め込みなどの手段によって担持される。特に、押出機を用いて有機重合体と光触媒粉体とを混練し、押出成形することによって環境浄化機能を有する重合体成形品を得ることが好ましい。光触媒粉体と有機重合体からなる重合体組成物中の光触媒粉体の濃度は、該重合体組成物の重量に基づき、通常0.01～80重量%、好ましくは1～50重量%である。

【0029】以下、実施例によって本発明の環境浄化用光触媒粉体を具体的に説明する。なお、各実施例および比較例において、光活性度は次の方法により測定した。加藤らの研究(工業化学雑誌、63, 5, 748～750(1960))を参照して、容量約100mLの密閉耐熱ガラス製反応容器にテトラリン20mLと二酸化チタン0.02gを封入し、O₂雰囲気下、反応温度を一定(40.1°C)に維持して、紫外線を照射し、テトラリンの液相酸化反応による酸素吸収速度を求めた。すなわち、反応器内の所定時間ごとの圧力を差圧計により読み取り、その圧力変化(単位:mmH₂O/分)を酸素吸収速度とし、光活性度の目安とした。

【0030】

【実施例】実施例1250Lの純水の中に市販のポリカルボン酸型高分子界面活性剤(花王(株)製ポイズ530)を600g添加し、そこへ二酸化チタン超微粒子(昭和タイタニウム(株)製F4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン)12kgを投入して分散処理を行った。別に、純水中にNaCl、NaHPO₄、KH₂PO₄、KCl、MgCl₂・6H₂O、CaCl₂を添加し、二酸化チタンスラリーと混合した後のNa⁺が139mM、K⁺が2.8mM、Ca²⁺が1.8mM、Mg²⁺が0.5mM、Cl⁻が、144mM、HPO₄²⁻が1.1mMとなるよう調製した疑似体液を350L作製した。前記方法によって得た二酸化チタンスラリー250Lと疑似体液350Lとを混合し、さらに温度を40°Cに維持して24時間保持した。なお、4時間経過時にリン酸カルシウムの析出量を分析したところ、最終的に析出した量の約90重量%が析出したことが確認された。その後、スラリーを乾燥して10kgの環境浄化用光触媒粉体を取得した。この析出物を分析したところ、ヒドロキシアパタイトを含むリン酸カルシウムであった。

【0031】得られた環境浄化用光触媒粉体を用い、テトラリンの酸化反応を利用した光活性度を測定したところ10.0(mmH₂O/分)と光触媒能が高いことがわかった。次に、この粉体1kgとポリエチレンテレフタレート樹脂とから、市販の二軸混練押し出し機((株)テクノベル製KZW15-30MG)にて二酸化チタン濃度40重量%のコンパウンドを製造した。得られたコンパウンドは着色もなく樹脂の劣化も認められなかった。

【0032】実施例2陰イオン性界面活性剤としてアルキルナフタレンスルфон酸ナトリウム(花王(株)ペレックスNB-L)を用いた他は実施例1と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とから二酸化チタン濃度20重量%のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は10.3であった。また、コンパウンドには実施例1と同様に着色が認められなかった。

【0033】実施例3陰イオン性界面活性剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム(純正化学(株)製特級試薬)を用いた他は実施例1と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエステル樹脂とから二酸化チタン濃度20重量%のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は10.9(mmH₂O/分)であった。また、コンパウンドには同様に着色が認められなかった。

【0034】実施例4二酸化チタン微粒子として一次粒子の平均粒径が0.06ミクロンのもの(昭和タイタ

ニウム(株)製F2)を用いた他は実施例1と同一の方法で環境浄化用光触媒粉体を得た。得られた粉体の光活性度は9.8($\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$)であった。また、実施例1と同様に該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とから二酸化チタン濃度30重量%のコンパウンドを作製したが着色は認められなかつた。

【0035】実施例5実施例1において二酸化チタンスラリーと疑似体液との混合後の Ca^{2+} が0.9mM、 HPO_4^{2-} が9.6mMとなるように疑似体液の組成を調製した他は実施例1と同一の手順にて環境浄化用光触媒粉体を得、さらに該粉体とポリエステル樹脂とから二酸化チタン濃度25重量%のコンパウンドを作製した。得られた粉体の光活性度は11.1($\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$)であった。またコンパウンドには同様に着色が認められなかつた。

【0036】比較例1実施例1において陽イオン性界面活性剤であるラウリルトリメチルアンモニウムクロライド(花王(株)コータミン24P)を用いた他は実施例1と同様の方法で二酸化チタンを主成分とする粉体を得た。この粉体の光活性度は10.2($\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$)であった。しかし、これを用いて実施例1と同様のコンパウンドを作製したところ着色が認められた。

【0037】比較例2実施例1において界面活性剤の添加を行わずに二酸化チタンスラリーを250L調製した。その後、実施例1に記載したと同一のイオン濃度となるように疑似体液を調製し、二酸化チタンスラリーと混合した。さらに40°Cで24時間加熱処理を行つた。24時間加熱後においてもリン酸カルシウムの析出は完全には終了していなかつた。生成物を乾燥して二酸化チタンを主成分とする粉体を得た。この粉体の光活性度は11.5($\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$)であった。次に実施例1と同様に該粉体とポリエチレンテレフタレート樹脂とからコンパウンドを作製しようと試みたが、着色するとともに樹脂の劣化が認められた。

【0038】比較例3600Lの純水の中に二酸化チタン超微粒子(昭和タイタニウム(株)製F4、一次粒子の平均粒径0.03ミクロン)12kgを投入して攪拌後、アルミン酸ナトリウム水溶液(昭和電工(株)製SA2019)1800gを添加し、温度を40°Cに保持した状態を保つたまま0.3M硫酸を滴下し、pH値が7.5になるように処理を行つた。次いで、このスラリーを乾燥して二酸化チタンを主成分とし酸化アルミで被覆処理された粉体を得た。この粉体の光活性度は8.5($\text{mmH}_2\text{O}/\text{分}$)と低かつた。また、この粉体を用いて実施例1と同様のコンパウンドを得たが着色が認められた。

【0039】

【発明の効果】本発明の環境浄化用光触媒粉体によれば、雑菌、蛋白質、アミノ酸、水中や空気中の細菌、ウイルス、悪臭源となる有機物質、窒素酸化物などが多孔質リン酸カルシウムによって良好に吸着され、そして吸着した雑菌などは、光の照射により二酸化チタンに生じる強力な酸化力によって確実にしかも効率よく死滅または分解することができる。従つて、悪臭の除去や、空気中の有害物質または汚れの分解除去、排水処理や浄化処理、抗菌や防かびなど、環境の浄化を効率的かつ経済的で安全に行うことができる。特に有機繊維やプラスチック成形品などの有機重合体成形品中に練り込み、または埋め込みなどにより担持せしめて使用した場合において、重合体媒体の劣化を生じることなく耐久性に優れた光触媒作用を示す。